

**SIPO**

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.C.

[HOME](#)[ABOUT SIPO](#)[NEWS](#)[LAW & POLICY](#)[SPECIAL TOPIC](#)[CHINA IF NEWS](#)[>>\[Patent Search\]](#)

Title: Wet process of extracting vanadium and/or molybdenum from waste catalyst			
Application Number:	03111623	Application Date:	2003.05.08
Publication Number:	1453379	Publication Date:	2003.11.05
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:	2005.06.22
International Classification:	C22B3/04,C22B1/02,C22B7/00		
Applicant(s) Name:	Jinzhou Ferroalloy (Group) Corp., Ltd.		
Address:	121005		
Inventor(s) Name:	Qi Mu, Liu Changhe		
Attorney & Agent:	zhang zhigang yang shen		

Abstract

The present invention is wet process of extracting vanadium and/or molybdenum from waste petrochemical catalyst alumina carrier containing V, Mo and other elements. The wet process includes high-temperature deoiling the catalyst in natural granularity, mixing with sodium carbonate, high-temperature oxidation and roasting in a kiln or furnace to obtain water soluble sodium vanadate and sodium molybdate; countercurrent water soaking of the chamotte to obtain solution containing V and Mo in certain concentration, adding calcium salt and magnesium salt to eliminate P and other impurities, adding ammonium salt solution into the clear solution to obtain ammonium metavanadate, decomposing and melting ammonium metavanadate to obtain V2O5 product; adding acid to the supernatant and organic phase extraction of Mo, ammonia-water reverse extraction to obtain ammonium molybdate, and adding acid to precipitate ammonium tetramolybdate or molybdate product.

[Close](#)

引用例 2. の写し

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22B 3/04

C22B 1/02 C22B 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03111623.X

[43] 公开日 2003 年 11 月 5 日

[11] 公开号 CN 1453379A

[22] 申请日 2003.5.8 [21] 申请号 03111623.X
 [71] 申请人 锦州铁合金(集团)有限责任公司
 地址 121005 辽宁省锦州市太和区合金里 59 号
 [72] 发明人 齐 牧 刘长河 白凤仁 崔传海
 赵 华 王景军 王相宝 高洪军
 孙海英

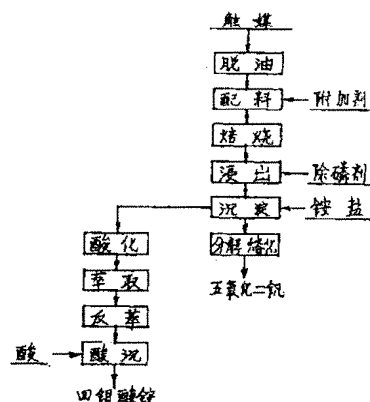
[74] 专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司
 代理人 张志刚 杨 震

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种以石油化工行业排弃的含有钒、钼、镍等元素的三氧化二铝载体的废触媒为原料,用湿法提取钒和/或钼的工艺。它是将自然粒度的含油废触媒送入炉窑高温脱油后配加纯碱,混匀后再经炉窑高温氧化钠化焙烧,钒和钼转为水溶性钒酸钠和钼酸钠。熟料经逆流静态水浸,获得含钒和钼一定浓度溶液后加入钙盐或镁盐除去磷等杂质,澄清溶液加铵盐沉淀得偏钒酸铵,偏钒酸铵分解熔化获得五氧化二钒产品。向沉淀偏钒酸铵后的上层液加酸至弱酸性,采用有机相萃取钼,用氨水反萃获得钼酸铵溶液,再加酸沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。本发明具有钒、钼回收率高,处理能力大,较好的技术指标和效益,产品质量达到国家标准。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

03111623.X

权 利 要 求 书

第1/2页

1、一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺,它按下列步骤依次进行:

- 1)、清除废触媒的油份;
- 2)、配料;
- 3)、对配好的物料进行焙烧;
- 4)、对焙烧后的熟料进行浸取;
- 5)、沉淀;
- 6)、将沉淀得到的偏钒酸铵送入熔化炉中熔制,制得粉状或片状五氧化二钒产品;

其特征是:

1.1)、利用高温脱除废触媒的油份,工艺条件是温度 600°C — 900°C ,时间2—4小时;

2.1)、脱油后的触媒配加由单一纯碱或者由纯碱和食盐(纯碱与食盐的重量比为1:0.1—0.4)混合组成的附加剂,触媒(按 V_2O_5 计)与附加剂的重量比为1:1—4;

3.1)、对配好的物料进行高温氧化钠化焙烧,温度 700°C — 1000°C ,时间不小于1小时;

4.1)、焙烧后的熟料送入浸出槽,采取静态水浸;

4.2)、向浸取含有钒钼一定浓度的的溶液中加入钙盐或镁盐,除去溶液中含有的铝、磷等杂质;

5.1)、将澄清后的溶液冷却至室温后加入铵盐,在弱碱条件下沉淀出偏钒酸铵,实现钒与钼的分离。

2、根据权利要求1所说的一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺,其特征是:

1)、酸化

即向沉淀过程分离出偏钒酸铵后的上层溶液中加入硫酸,调 $\text{PH}=1$ —4;

2)、萃取

用有机相(萃取液)对上述溶液萃取钼,其有机相组成为 N_{235} (三辛/

03111623.X

权 利 要 求 书 第2/2页

癸基叔胺) + *TBP* (磷酸三丁酯) + 磺化煤油;

3)、反萃

用氨水对负载有机相反萃;

4)、酸沉

向反萃后的钼酸铵溶液中加入酸, 沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。

3、根据权利要求2所说的一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺, 其特征是: 反萃后有机相采用稀硫酸溶液再生。

03111623.X

说明书

第1/7页

从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺

技术领域

本发明属于冶金技术领域，特别涉及用湿法从废触媒中提取钒和钼的技术。

背景技术

在石油加工过程中一般采用三氧化二铝为载体含钼、镍的触媒对原油进行脱油或加氢作业。在原油加工过程中触媒吸附大量的钒、磷、铁等杂质元素而导致中毒失效。对废触媒进行处理，回收钒、钼元素，不仅可以减少环境污染，而且能获得一定的经济效益。

经检索得知，这方面的专利有两项，其中一项是CN1305537A、《通过碱浸法从废催化剂中回收钼和钒金属的方法》。它是在常压下用苛性碱或甲苯或二甲苯对触媒脱油，除油后的触媒在压力容器内用苛性碱浸取，同时通入氧气和(或)空气，使低价钒、钼氧化为高价态，获得钒酸钠和钼酸钠浸出液，调PH值，除去铝、砷和磷杂质，净化后的溶液在PH=2.5状态下用胺有机溶剂萃取钒和钼，用氨水溶液反萃获得含有钒酸钠和钼酸钠的混合溶液，加入氢氧化铵沉淀偏钒酸铵，再调PH=2.5，沉淀钼酸铵。该方法的缺点是对触媒脱油用甲苯或二甲苯价格高、毒性大，有害于操作人员身体健康。浸取过程产生的料浆固液分离困难，所需设备投资大，生产效率低，钒钼同时萃取，效果差，操作繁琐，物料消耗高。

另一项、与本发明最接近的专利是CN1321782A、《从废触媒剂中湿法提钒的工艺》。该文中未提及触媒脱油工艺，只是向脱油后的触媒中配加石灰石芒硝，在湿球磨中加水磨成料浆送入回转窑内焙烧，温度 $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，时间2--3小时，熟料用纯碱和碳酸铵水溶液浸取，所得溶液用氯化铵沉淀得偏钒酸铵。其缺点是浸取率低，浸出过程的料浆固液分离困难，设备投资大，钼以钼酸钙的形式存在于浸出渣中未得回收，处理触媒能力小等。

发明内容

本发明的目的是利用现有以钒渣为原料湿法提钒的设备，高效率，较经济地处理废触媒，同时回收钒和/或钼两种元素。

03111623.X

说明书 第2/7页

为了实现上述目的, 提出如下技术方案:

一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺, 它按下列步骤依次进行:

1、清除废触媒的油份;

2、配料;

3、对配好的物料进行焙烧;

4、对焙烧后的熟料进行浸取;

5、沉淀;

6、将沉淀得到的偏钒酸铵送入熔化炉中熔制, 制得粉状或片状五氧化二钒产品;

其特征是:

1.1、利用高温脱除废触媒的油份, 工艺条件是温度 600°C — 900°C , 时间2—4小时, 最佳条件是 750°C — 800°C , 时间3小时。可以将自然粒度的含油废触媒送入回转窑高温脱除油份, 采用气流与窑内物料顺流, 以充分利用触媒所含的热能; 或者将废触媒送入反应炉高温脱油。

2.1、脱油后的触媒配加由单一纯碱或者由纯碱和食盐(纯碱与食盐的重量比为 $1:0.1$ — 0.4)混合组成的附加剂, 触媒(按 V_2O_5 计)与附加剂的重量比为 $1:1$ — 4 。

3.1、对配好的物料进行高温氧化钠化焙烧, 温度 700°C — 1000°C , 时间不小于1小时。触媒中的低价钒、钼被氧化为高价态, 并与钠反应形成水溶性钒酸钠和钼酸钠, 钒钼的转化率大于90%, 此操作可在回转窑或反应炉中进行。

4.1、焙烧后的熟料送入浸出槽, 采取静态水浸。为了提高浸出率, 最好采用逆流水浸, 温度高一些, 时间长一些, 最佳条件是水浸温度 25°C — 65°C , 时间5—10小时, 固液重量比为 $1:1$ — 3 。

4.2、向浸取含有钒钼一定浓度的溶液中加入钙盐或镁盐(氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硫酸镁), 除去溶液中含有的铝、磷等杂质;

5.1、将澄清后的溶液冷却至室温后加入铵盐(硫酸铵、氯化铵), 在弱碱($\text{PH}=7$ — 10)条件下沉淀出偏钒酸铵, 实现钒与钼的分离。

偏钒酸铵经洗涤过滤后送熔化炉分解熔制, 获得粉状或片状五氧化二钒产品。

为了进一步回收钼元素, 可从沉淀过程(第5步)继续如下操作:

7、酸化

即向沉淀过程中分离出偏钒酸铵后的上层溶液中加入硫酸, 调 $\text{PH}=1$ — 4 ;

03111623.X

说明书 第3/7页

8、萃取

用有机相(萃取液)对上述溶液萃取钼。其有机相的成分为 N_{235} (三辛/癸基叔胺) + TBP (磷酸三丁酯) + 磺化煤油, 最佳组成(体积比)为 N_{235} (三辛/癸基叔胺)(5%—20%) + TBP (磷酸三丁酯)(5%—25%) + 磺化煤油(余量)。有机相与水相的流量(m^3/h)比为1:1—3, 温度25—55℃, 混合时间3—10分, 澄清时间40—90分;

9、反萃

用氨水对负载有机相反萃。有机相与氨水流量(m^3/h)比为1:0.1—0.3, 氨水浓度为8—15mol/l, 混合时间3—10分, 澄清时间30—80分; 反萃后水相含钼浓度大于80g/l。

为了使有机相重复利用, 对反萃后的有机相采用稀硫酸溶液再生。硫酸的浓度为5%—15%, 有机相与再生水相流量比(m^3/h)为1:0.5—1.5, 混合时间3—10分, 澄清时间不少于60分。

10、酸沉

向反萃后的钼酸铵溶液中加入酸(硝酸、盐酸或硫酸), 调 $PH=2-4$, 沉淀出四钼酸铵或者钼酸产品。

可以采用本发明的前六个步骤提取钒, 或者采用除第六步(熔制)之外的步骤提取钼, 也可以采用全部工艺同时提取钒和钼。

本发明具有如下优点:

充分利用原有的用钒渣湿法提取五氧化二钒产品的设备, 显著减少处理触媒的设备投资。

由于采用自然粒度触媒在回转窑内与火焰顺流高温脱油, 这样充分利用了触媒含有的热能, 节省脱油过程能源消耗。特别是率先完成回转窑脱油工艺, 实现脱油过程机械化, 降低人员的操作强度, 提高了生产效率。

采用脱油后触媒配加附加剂经回转窑氧化钠化焙烧, 改善窑内反应气氛, 钒和钼转化率大于90%, 使钒和钼两种元素都得到充分回收。

由于采用自然粒度熟料在浸出槽中逆流静态浸出, 这样减少了有害杂质进入溶液, 固液分离容易, 生产过程易于控制, 处理能力大, 操作强度低, 尾渣含钒、钼成分低, 元素回收率高。

由于浸出液先加铵盐沉淀偏钒酸铵, 实现钒和钼的分离, 因此具有偏钒质量好, 原料消耗低, 处理能力大, 钒和钼损失小, 并且, 有利于萃取提钼过程。

采用 $N_{235}+TBP$ +磺化煤油萃取体系与其它胺类有机相相比, 具有萃取率高, 分相速度快, 处理能力大, 有机相负载高, 有利于提高反萃液钼浓度。

03111623.X

说明书 第4/7页

原料消耗低, 产品质量好, 工艺条件容易控制。

综上所述, 本发明工艺技术在 实际生产过程中充分显示了具有工艺合理、处理能力大、机械化程度高, 劳动强度低, 投资少, 辅助原料消耗低, 钒钼回收率高, 产品质量好, 环境污染小, 经济效益显著等优点。

附图说明:

附图为工艺流程图。

具体实施方式

实施例1、一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺, 它按以下步骤进行:

1、以自然粒度的含油废触媒送入回转窑高温脱除油份, 采用气流与窑内物料顺流, 以充分利用触媒所含的热能, 控制温度为 600°C , 时间4小时;

2、脱油后的触媒配加由纯碱组成的附加剂, 触媒(按 V_2O_5 计)与附加剂按重量比为1:1;

3、配好的物料再次经回转窑氧化钠化焙烧, 温度 700°C , 时间为5小时, 钒钼的转化率大于90%;

4、焙烧后的熟料送入浸出槽, 采取静态逆流水浸, 水浸温度 25°C , 时间5小时, 固液重量比为1:1; 向浸取含有钒钼一定浓度的溶液中加入氯化钙、除去溶液中含有的铝、磷等杂质;

5、将澄清后的溶液冷却至室温后加入硫酸铵, 在弱碱($\text{PH}=7$)条件下沉淀出偏钒酸铵, 实现钒与钼的分离。

6、偏钒酸铵经洗涤过滤后送熔化炉分解熔化, 获得粉状或片状五氧化二钒产品。

为了进一步回收钼元素, 可从沉淀过程(第5步)继续如下操作:

7、酸化

即向沉淀过程中分离出偏钒酸铵后的上层溶液中加入硫酸, 调 $\text{PH}=1$;

8、萃取

用有机相(萃取液)对上述溶液萃取钼, 其有机相组成(体积比)为5%的 N_{235} +25%的 TBP +磺化煤油(余量), 有机相与水相的流量(m^3/h)比为1:1, 温度 25°C , 混合时间3分, 澄清时间40分;

9、反萃

用氨水对负载有机相反萃, 有机相与氨水流量(m^3/h)比为1:0.1, 氨水浓度为 8mol/l , 混合时间3分, 澄清时间30分; 反萃后水相含钼浓度大于 80g/l 。

03111623.X

说明书 第5/7页

10、酸沉

向反萃后的钼酸铵溶液中加入硝酸, 调 $PH=2$, 沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。

实施例2、一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺, 它按以下步骤进行:

1、以自然粒度的含油废触媒送入回转窑高温脱除油份, 采用气流与窑内物料顺流, 以充分利用触媒所含的热能, 控制温度为 750°C , 时间3小时;

2、脱油后的触媒配加由纯碱和食盐(其重量比为 $1:0.1$)组成的附加剂, 触媒(按 V_2O_5 计)与附加剂的重量比为 $1:2$;

3、将配好的物料再次经回转窑高温氧化钠化焙烧, 温度 850°C , 时间为3.5小时, 钒钼的转化率大于90%;

4、焙烧后的熟料送入浸出槽, 采取静态逆流水浸, 水浸温度 45°C , 时间8小时, 固液重量比为 $1:2$; 向浸取含有钒钼一定浓度的溶液中加入硝酸钙, 除去溶液中含有的铝、磷等杂质;

5、将澄清后的溶液冷却至室温后加入氯化铵, 在弱碱($PH=8$)条件下沉淀出偏钒酸铵, 实现钒与钼的分离。

6、偏钒酸铵经洗涤过滤后送熔化炉分解熔化, 获得粉状或片状五氧化二钒产品。

为了进一步回收钼元素, 从沉淀过程(第5步)继续如下操作:

7、酸化

即向沉淀过程中分离出偏钒酸铵后的上层溶液中加入硫酸, 调 $PH=2$;

8、萃取

用有机相(萃取液)对上述溶液萃取钼, 其有机相组成(体积比)为20%的 N_{235} (三辛/癸基叔胺)+5%的TBP(磷酸三丁酯)+磺化煤油(余量), 有机相与水相的流量(m^3/h)比为 $1:2$, 温度 45°C , 混合时间7分, 澄清时间60分;

9、反萃

用氨水对负载有机相反萃, 有机相与氨水流量(m^3/h)比为 $1:0.2$, 氨水浓度为 10mol/l , 混合时间5分, 澄清时间50分; 反萃后水相含钼浓度大于 80g/l 。

10、酸沉

向反萃后的钼酸铵溶液中加入盐酸, 调 $PH=3$, 沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。

实施例3、一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺, 它按以下步骤

03111623.X

说明书 第6/7页

进行:

1、以自然粒度的含油废触媒送入回转窑高温脱除油份, 采用气流与窑内物料顺流, 以充分利用触媒所含的热能。控制温度为 800°C , 时间3小时;

2、脱油后的触媒配加由纯碱和食盐 (其重量比为 $1:0.2$) 组成的附加剂, 触媒 (按 V_2O_5 计) 与附加剂的重量比为 $1:3$;

3、配好的物料再次经回转窑高温氧化钠化焙烧, 温度 950°C , 时间3小时。触媒中的低价钒、钼被氧化为高价态, 并与钠反应形成水溶性钒酸钠和钼酸钠, 钒钼的转化率大于 90% ;

4、焙烧后的熟料送入浸出槽, 采取静态逆流水浸, 水浸温度 65°C , 时间9小时, 固液重量比为 $1:3$; 向浸取含有钒钼一定浓度的溶液中加入硫酸镁, 除去溶液中含有的铝、磷等杂质;

5、将澄清后的溶液冷却至室温后加入硫酸铵, 在弱碱 ($\text{PH}=9$) 条件下沉淀出偏钒酸铵, 实现钒与钼的分离。

6、偏钒酸铵经洗涤过滤后送熔化炉分解熔化, 获得粉状或片状五氧化二钒产品。

为了进一步回收钼元素, 从沉淀过程 (第5步) 继续如下操作:

7、酸化

即向沉淀过程中分离出偏钒酸铵后的上层溶液中加入硫酸, 调 $\text{PH}=3$;

8、萃取

用有机相 (萃取液) 对上述溶液萃取钼, 其有机相组成 (体积比) 为 10% 的 N_{235} (三辛/癸基叔胺) + 15% 的 TBP (磷酸三丁酯) + 磺化煤油 (余量), 有机相与水相的流量 (m^3/h) 比为 $1:3$, 温度 55°C , 混合时间 10 分, 澄清时间 90 分;

9、反萃

用氨水对负载有机相反萃, 有机相与氨水流量 (m^3/h) 比为 $1:0.3$, 氨水浓度为 15mol/l , 混合时间 10 分, 澄清时间 80 分; 反萃后水相含钼浓度大于 80g/l 。

10、酸沉

向反萃后的钼酸铵溶液中加入硫酸, 调 $\text{PH}=4$, 沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。

实施例4、一种从废触媒中湿法提取钒和/或钼的工艺, 它按以下步骤进行:

1、以自然粒度的含油废触媒送入反应炉高温脱除油份, 采用气流与炉内物料顺流, 以充分利用触媒所含的热能。控制温度为 900°C , 时间2小时;

03111623.X

说明书 第7/7页

2、脱油后的触媒配加由纯碱和食盐（其重量比为1: 0.4）组成的附加剂，触媒（按 V_2O_5 计）与附加剂的重量比为1: 4。

3、配好的物料再次经反应炉高温氧化钠化焙烧，温度 1000°C ，时间1小时。触媒中的低价钒、钼被氧化为高价态，并与钠反应形成水溶性钒酸钠和钼酸钠，钒钼的转化率大于90%；

4、焙烧后的熟料送入浸出槽，采取静态逆流水浸，水浸温度 65°C ，时间10小时，固液重量比为1: 3；向浸取含有钒钼一定浓度的的溶液中加入氯化镁，除去溶液中含有的铝、磷等杂质；

5、将澄清后的溶液冷却至室温后加入硫酸铵，在弱碱（ $\text{PH}=10$ ）条件下沉淀出偏钒酸铵，实现钒与钼的分离。

6、偏钒酸铵经洗涤过滤后送熔化炉分解熔化，获得粉状或片状五氧化二钒产品。

为了进一步回收钼元素，从沉淀过程（第5步）继续如下操作：

7、酸化

即向沉淀过程中分离出偏钒酸铵后的上层溶液中加入硫酸，调 $\text{PH}=4$ ；

8、萃取

用有机相（萃取液）对上述溶液萃取钼，其有机相组成（体积比）为10%的 N_{235} （三辛/癸基叔胺）+ 15%的TBP（磷酸三丁酯）+ 磺化煤油（余量），有机相与水相的流量（ m^3/h ）比为1: 3，温度 55°C ，混合时间10分，澄清时间90分；

9、反萃

用氨水对负载有机相反萃，有机相与氨水流量（ m^3/h ）比为1: 0.3，氨水浓度为 15mol/l ，混合时间10分，澄清时间80分；反萃后水相含钼浓度大于 80g/l 。

10、酸沉

向反萃后的钼酸铵溶液中加入硫酸，调 $\text{PH}=4$ ，沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。

对上述各例而言，都可以按前六步提取钒，或者按除第六步以外的步骤提取钼，也可以按全部工艺步骤同时提取钒和钼。

03111623.X

说明书附图

第1/1页

